BULLETIN INTERNATIONAL

DE L'ACADEMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

Novembre 1899.

L. Bruner i St. Tołłoczko. Przyczynki do dynamiki chemicznej. O szybkości tworzenia się estrów z chlorku benzoilowego i alkoholi tłuszczowych. *(Über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen.)*

Extrait du Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie.
Novembre 1899.

49. — L. Bruner i St. Tołłoczko. **Przyczynki do dynamiki chemicznej. O szybkości tworzenia się estrów z chlorku benzoilowego i alkoholi tłuszczowych.** *(Über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen.)*

Die Bildung, sowohl wie die Zersetzung der Ester ist schon Gegenstand zahlreicher dynamischer Untersuchungen gewesen. Diese Untersuchungen bezwecken einerseits die experimentelle Bestätigung der Gleichungen der chemischen Kinetik, anderseits — die Aufstellung allgemeiner stöchiometrischen Regelmässigkeiten, welche, ebenso wie z. B. die Koch- und Schmelzpunkte, die specifischen Gewichte etc. als charakteristische Constanten für verschiedene Reihen von Körper gelten können.

Die organischen Ester werden auf verschiedenen Wegen gebildet: man kann auf die Alkohole die organischen Saüren selbst, die Saüreanhydride, oder auch die Saürechloride einwirken lassen. Da diese letzte Reaction in dynamischer Hinsicht noch nicht untersucht worden ist, so haben wir in der vorliegenden Arbeit die Esterbildung als Alkoholen und einem Saürechlorid genauer verfolgt. Als Saürechlorid haben wir Benzoylchlorid gewählt, da er nicht zu schnell reagirt und leicht rein zu verschaffen ist. Benzoylchlorid wurde aus einem

Kahlbaumschen Präparat gewonnen durch mehrmalige Fractionierung: er destillierte glatt 196°—196·5°.

Benzoylchlorid lässt sich in wässeriger Lösung mit NaOH genau titrieren, wobei sich Natriumchlorid und benzoëaures Natrium bilden:

$C_6 H_5 CO Cl$ abgewogen	cm.³ $^1/_{50}$ Na OH	$C_6 H_5 CO Cl$ gefunden	Differenz
0·1295 gr.	92·54	0·1300 gr.	+0·0005
0·0847 „	60·15	0·0845 „	—0·0002

Mit Alkoholen reagiert Benzoylchlorid unter Bildung von Benzoesaüreester und Salzsaüre nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 COCl + R.OH = C_6 H_5 CO OR + HCl$$

Wird ein genügender Überschuss von Alkohol angewendet, so verlaüft die Reaction, wie aus den Tabellen ersichtich ist, bis zum Ende, verhält sich also wie eine typische monomolekulare Reaction, die durch die allbekannte Formel

$$K = {}^1/t \log \frac{A}{A-x},$$

wo k — eine Constante, A die zur Zeit O, $A-x$ die zur Zeit t vorhandene Concentration bedeuten, darstellbar sein soll.

Wir verfahren folgendermassen:

Das Benzoylchlorid wurde in zugeschmolzenen Kügelchen abgewogen und in 50 cm.³ des betreffenden Alkohols gebracht. Die zur Untersuchung bestimmten Alkohole sind durch CaO oder BaO sorgfältig entwässert worden und mehrmal fractioniert. Die Molecelzahl des Alkohols war durchschnittlich 100 mal grösser, als die Zahl der Molecel des Benzoylchlorids. Durch Zerschmettern des Kügelchens wurde die Reaction eingeleitet und nach bestimmten Zeitintervallen wurden je 5 cm.³ Flüssigkeit herauspipetiert und mit $^1/_{50}$ oder $^1/_{20}$ N. NaOH titriert. Als Indicator diente Phenolphtaleïn. Verdünnte NaOH Lösungen wirken auf Benzoesaüreester sehr langsam ein: als 0,1 gr. Benzoesaüreaethylester mit 0,5 cm.³ $^1/_{50}$ NaOH ver-

T = 0° II.

$C_2 H_5 OH = {}^{50}/_{10} = 5$ cm.³ $NaOH = {}^{1}/_{50}$ N.

$C_6 H_5 COCl = \frac{0.5859}{10} = 0.05859$ gr.

0.05859	20.5	35.40	20.85	14.55	0.00762	0.00101
„	40.5	33.80	„	12.95	0.00510	0.00070
„	60	33.45	„	12.60	0.00364	0.00052
„	95	29.75	„	8.90	0.00284	0.00067
„	135	28.35	„	7.50	0.00329	0.00064
„	170	27.20	„	6.35	0.00304	0.00063
„	185	26.75	„	5.90	0.00296	0.00064

T = 0° III.

$C_2 H_5 OH$ — je 10 cm.³ $NaOH = {}^{1}/_{50}$ N.

0.0625	45	32.90	22.24	10.66	0.00709	0.00110
0.0744	60	40.60	26.48	14.12	0.00455	0.00055
0.0832	75	45.60	29.61	15.99	0.00357	0.00038
0.0835	90	43.85	29.65	14.20	0.00355	0.00041
0.1520	160	68.40	54.09	14.30	0.00361	0.00032
0.0939	200	38.25	33.42	4.88	0.00418	0.00087
0.2180	240	89.50	77.58	12.17	0.00335	0.00029

V. TAFEL.

Aethylalkohol.

T = 25°

$C_2 H_5 OH = {}^{50}/_{10} = 5$ cm.³ $NaOH = {}^{1}/_{50}$ N.

$C_6 H_5 COCl = \frac{0.8887}{10} = 0.08887$ gr.

gr.	*t*	*n*	*a*	*n—a*	*k*	k_2
0.08887	15	40.95	31.62	9.33	0.0353	0.0050
„	30	36.45	„	4.83	0.0273	0.0058
„	45	35.80	„	4.18	0.0195	0.0046
„	60	35.45	„	3.83	0.0153	0.0038
„	75	35.30	„	3.68	0.0124	0.0032
„	90	34.90	„	3.28	0.0109	0.0030

VI. TAFEL.

Propylalkohol.

$T = 0^0$

$C_3\,H_7\,OH$ je 10 cm.³ $NaOH = {}^1/_{50}$ N.

gr.	*t*	*n*	*a*	*n—a*	*k*	k_2
0.0911	30	49.35	32.42	16.93	0.00940	0.00094
0.1133	60	64.70	40.32	24.38	0.00364	0.00027
0.1198	120	66.05	42.63	23.42	0.00219	0.00016
0.1206	180	66.30	42.92	23.38	0.00146	0.00011
0.1265	240	65.60	45.02	20.58	0.00141	0.00011
0.1483	300	73·45	52.77	20.68	0.00133	0.000098
0.1667	360	80.10	59.32	20.78	0.00127	0.000087

VII. TAFEL.

Propylalkohol.

$T = 25^0$

$C_3\,H_7\,OH = {}^{50}/_{10} = 5$ cm.³ $NaOH = {}^1/_{50}$ N.

$$C_6\,H_5\,COCl = \frac{0.6903}{10} = 0.06903 \text{ gr.}$$

0.06903	20	35.05	24.56	10.49	0.0185	0.0027
„	35	31.00	„	6·44	0.0166	0.0033
„	50	29.35	„	4.79	0.0142	0.0034
„	65	27.20	„	2.64	0.0149	0.0052
„	80	26.50	„	1.94	0.0138	0.0059
„	95	25.75	„	1.19	0.0138	0.0084
„	110	25.45	„	0.89	0.0131	0.0098

T = 0° III.

CH_3OH — je 10 cm.³ NaOH = 1/50 N.

0.0480	15	19.90	17.61	2.29	0.0591(?)	0.0253(?)
0.0760	30	35.20	27.04	8.16	0.0173	0.0028
0.0757	60	31.55	26.94	4.61	0.0128	0.0030
0.1921	90	74.90	68.20	6.70	0.0112	0.0015
[1]) 0.2492	120	92.25	88.68	3.57	0.0115	0.0023

II. TAFEL.

Methylalkohol.

T = 20° I.

$CH_3OH = {}^{50}/_{10} = 5$ cm.³ NaOH = 1/50 N.

$$C_6H_5COCl = \frac{0.3449}{10} = 0.03449 \text{ gr.}$$

gr.	*t*	*n*	*a*	*n—a*	*k*	k_2
0.03449	2	16.27	12.27	4.00	0.2434	0.084
„	3	15.44	„	3.17	0.1959	0.078
„	5	14.51	„	2.24	0.1477	0.073
„	10	13.51	„	1.24	0.0995	0.072

$$C_6H_5COCl = \frac{0.3014}{10} = 0.03014 \text{ gr.}$$ II.

0.03014	10	11.74	10.73	1.01	0.1026
„	15	11.30	„	0.57	0.0849
„	20	11.09	„	0.36	0.0737
„	30	10.94	„	0.21	0.0569

[1]) Dieses Kügelchen wurde in 20 cm.³ CH_3OH gebracht und mit 1/10 N. NaOH titriert. Die Zahlen in der Tafel sind auf 1/50 N. NaOH umgerechnet.

III. TAFEL.

Methylalkohol.

$T = 25^0$

$CH_3\ OH = {}^{50}/_{10} = 5\ cm.^3$ $NaOH = {}^1/_{50}\ N.$

$$C_6\ H_5\ COCl = \frac{0.7846}{10} = 0.07846\ gr.$$

gr.	*t*	*n*	*a*	*n—a*	*k*	k_2
0.07846	2	34.45	27.92	6.53	0.3155	0.059
„	3	33.80	„	5.88	0.2255	0.043
„	4	32.10	„	4.18	0.2061	0.051
„	5	30.65	„	2.73	0.2018	0.066
„	6	30.35	„	2.43	0.1767	0.062
„	8	29.80	„	1.88	0.1464	0.062
„	10	29.35	„	1.43	0.1290	0.066
„	12·5	29.25	„	1.33	0.1058	0.057
„	15	28.80	„	0.88	6.1001	0.073

IV. TAFEL.

Aethylalkohol.

I. $T = 0^0.$

$C_2\ H_5\ OH = {}^{50}/_{10} = 5\ cm.^3$ $NaOH = {}^1/_{50}\ N.$

$$C_6\ H_5\ COCl = \frac{0.5387}{10} = 0.05387\ gr.$$

gr.	*t*	*n*	*a*	*n—a*	*k*	k_2
0.05387	15	32.45	19.17	13.28	0.01060	0.00154
„	30	31.80	„	12.63	0.00604	0.00088
„	65	29.55	„	10.38	0.00410	0.00068
„	90	28.10	„	8.93	0.00368	0.00067
„	120	26.47	„	7.30	0.00349	0.00069
„	165	24.90	„	5.73	0.00318	0.00074

setzt und mit Phenolphtaleïn roth gefärbt worden ist, so verschwand die Färbung auch nicht nach anhaltendem Schütteln. Die Verseifung des gebildeten Esters bietet als kein Hinderniss bei Ausführung der Titration. Mehr Schwirigkeiten bereitet schon die Titration im Falle der höheren Alkohole, die im Wasser wenig löslich sind. Hier ist ein sorgfältiges Schütteln bei der Titration unentbehrlich, damit das Benzoylchlorid aus der alkoholischen Schicht in die wässerige gelange.

Die Versuchsanordnung bei 0^0 war etwa abgeändert, ebenso wie bei den Versuchen, die nur eine sehr kurze Zeit beanspruchen. Es wurden kleinere Kügelchen mit Benzoylchlorid gefüllt und in 10 cm.^{3} des betreffenden Alkohols gebracht. Jede Mischung befand sich in einem besonderen Fläschchen mit Glasstöpsel, wo auch die Titration direct ausgeführt wurde.

Die Versuche sind hauptsächlich bei den Temperaturen 0^0 und 25^0 angestellt worden. Die Temperatur 0^0 wurde durch Eiskühlung, die von 25^0 mit Hilfe eines Ostwald'schen Thermostates constant erhalten. Die weiter unten stehenden Tafeln geben die Resultate unserer Beobachtungen wieder. Unter a ist die halbe Zahl der ccm. NaOH angegeben, die zur totalen Neutralisation des $C_6\ H_5\ COCl$ nothwendig sind. Der Titer alkoholischer Benzoylchloridlösungen ändert sich von $2a$ (in $t=0$) bis zur a (in $t=\infty$), denn nach vollendeter Reaction die Benzoesaüre verschwunden, und nur die Salzsaüre frei geblieben ist: a bedeutet also die ganze Quantität der Benzoesaüre, die zur Esterbildung beitragen kann. Unter n sind die cm.^{3} NaOH angegeben, die zur Neutralisation der Lösung nach bestimmten Zeitintervallen verbraucht worden sind. Diese Zahl ist ja offenbar immer kleiner, als $2a$. Die Differenz $n-a$ bedeutet, wie leicht einzusehen, die in jedem Zeitintervall übrig bleibende Quantität der Benzoesaüre, die noch nicht verseift worden ist. Die Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

wird also hier zu

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{n-a}.$$

Die Werthe k sind nach dieser Formel in den Tafeln berechnet. t wie üblich bedeutet Zeit in Minuten; *gr.* — das Gewicht des Benzoylchlorids in der titrierten Lösung.

I. TAFEL.

Methylalkohol.

I. $T = 0^0$

$CH_3\,OH = {}^{50}/_{10} = 5\ cm^3$ $NaOH = {}^1/_{50}\ N.$

$C_6\,H_5\,COCl = \frac{0.5096}{10} = 0.05096\ gr.$

gr.	*t*	*n*	*a*	*n—a*	$k = {}^1/t \log \frac{a}{n-a}$	k_2
0.05096	11	26.88	18.13	8.75	0.0288	0.0054
„	16	26.19	„	8.06	0.0220	0.0043
„	21	25·64	„	7.51	0.0182	0.0037
„	35	22.97	„	4.84	0.0135	0.0044
„	60	20.75	„	2.62	0.0140	0.0055
„	90	19.95	„	1.82	0.0111	0.0055

II. $T = 0^0$

$CH_3OH = {}^{50}/_{10} = 5\ cm.^3$ $NaOH = {}^1/_{50}\ N.$

$C_6\,H_5\,COCl = \frac{0.6529}{10} = 0.06529$

0.06529	10	35.55	23.23	12.32	0.0275	0.0038
„	15	34.30	„	11.07	0.0214	0.0032
„	20	33.10	„	9.97	0.0184	0.0029
„	30	31.05	„	7.82	0.0157	0.0029
„	45	28.50	„	5.27	0.0143	0.0034
„	60	27.60	„	4.37	0.0121	0.0032
„	90	24.95	„	1.72	0.0125	0.0061
„	120	24.40	„	1.17	0.0108	0.0068
„	180	24.00	„	0.77	0.0082	0.0070

können keineswegs in Versuchsfehlern zu suchen sein, da die Beobachtungen einfache Titrationen sind und untereinander gut stimmen. Auch bei den Versuchen von H. Goldschmidt ist die „bimoleculare Constante“ viel veränderlicher, als es bei den dynamischen Untersuchungen sein pflegt, und hat auch eine ausgeprägte Neigung zum Fallen. Dass die directe Esterbidung auch im Ueberschuss von Alkohol nach bimolecularem Gesetze stattfindet scheint uns weder durch die Versuche von Goldschmidt, noch durch die unserigen nachgewiesen. Auch ist die monomoleculare Geschwindigkeitsconstante k von der Concentration unabhängig, was unmöglich sein könnte, falls die Reaction zu den bimolecularen gezählt werden sollte.

Versuche über einen zu vermuthenden katalytischen Einfluss des sich bildenden Benzoeesters oder der Salzsaüre, ergaben ein negatives Resultat. Auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses HCl, bleibt der Geschwindigkeitsconstante ihr früherer Werth erhalten und auch in diesem Falle ist das Sinken der Constante unverkennbar.

Die directe Esterbildung ist also keineswegs eine so einfache Reaction, wie man nach der einfachen Reactionsgleichung zu vermuthen hätte. Sie muss von Nebenreactionen begleitet werden, die den Verlauf complicierter, als nach dem monomolecularem Gesetze sein sollte, gestalten.

In stöchiometrischer Hinsicht ist es zu bemerken, dass die Geschwindigkeitsconstanten mit steigendem Moleculargewichte des Alkohols in üblicher und bekannter Weise stark abnehmen.

Cracovie, 1899. — Imprimerie de l'Université Jagellonne.

XII. TAFEL.

Caprylalkohol (S. p. = 175.1°)

T = 25°

$C_7 H_{15} OH$ je 10 cm.³ NaOH = 1/20 N.

gr.	*t*	*n*	*a*	*n—a*	*k*
0.0908	60	25.18	12.92	12.26	0.00037
0.1334	120	35.72	18.99	16.73	0.00046
0.1456	180	37.61	20.72	16.89	0.00049
0.3394	300	81.89	48.31	33.58	0.00052
0.3553	420	79.80	50.57	29.23	0.00056
0.1280	530	27.46	18.22	9.24	0.00055
0.0896	1400	15.53	12.75	2·78	0.00047
0.2758	1580	46.77	39.26	7.51	0.00045

Aus den mitgetheilten Tafeln geht hervor, dass der Geschwindigkeitscoëfficient keineswegs constant bleibt, sondern stetig abnimt. Die Reaction gehorcht also nicht dem einfachen Gesetze für monomoleculare Umsetzungen. Dies sonderbare Verhalten bei der Esterbildung wurde schon gelegentlich durch E. Petersen [1]), und in ausführlicherer Weise durch H. Goldschmidt [2]) beobachtet. H. Goldschmidt studierte die Aethylesterbildung in alkoholischen Lösungen der Trichleressigsaüre; auch in diesem Falle die Reaction folgt dem monomolecularen Gesetze nicht. Ich gebe hier eine seiner Tafeln wieder.

Normalität der Trichloressigsaüre = 0.2412 norm.

a = 12.06 cm.³ NaOH pro 5 cm.³ Lösung

t (Stunden) $\quad a-x \quad k=\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x} \quad k_2=\frac{1}{t}\,\frac{x}{a\,(a-x)}$

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 16. 385.

[2]) Berliner Berichte XXIX. 2210.

47.8	11.8	0.000685	0.00676
118	10.24	0.000601	0.00626
191	9.24	0.000605	0.00663
291	8.30	0.000557	0.00648
407.5	7.50	0.000506	0.00618
554	6.58	0.000475	0.00622
672	6.07	0.000444	0.00605

Normalität der Saüre = 0 7614 norm.
a = 38.07 cm.³ NaOH pro 5 cm.³ Lös.

19	34.39	0.00232	0.00739
43.4	30.81	0.00212	0.00713
67.4	27.93	0.00200	0.00704
115.0	23.76	0.00178	0.00688
186.6	20.18	0.00148	0.00624
236.0	18.24	0.00136	0.00605
336	15.80	0.00114	0.00552
432.5	14.26	0.00097	0.00485

Um diese Unregelmässigkeit erklären zu können, greift H. Goldschmidt zu der Annahme einer Autokatalyse, unter dem Einflusse der H—ionen, die aus Trichloressigsaüre selbst stammen. Er gelangt dadurch zu einer Formel, wie solche für bimoleculare Reactionen angewendet wird, und findet, dass die Uebereinstimmung der Constanten in diesem Falle viel besser zu erziehlen ist. Obgleich bei Benzoylchlorid, das kein Elektrolyt ist, eine Autokatalyse unwahrscheinlich scheint, haben wir jedoch die Resultate auch nach der bimolecularen Formel

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a\,(a-x)} = \frac{1}{t} \frac{a-(n-a)}{a\,(n-a)} = \frac{1}{t} \frac{2a-n}{a\,(n-a)}$$

umgerechnet und in die Tafeln unter k_2 gebracht. In einigen Fällen ist in der That die Uebereinstimmung eine bessere geworden, in anderen dagegen ist sie viel schlechter; die Abweichungen

VIII. TAFEL.

Isobutylalkohol.

$T = 0^{\circ}$

$C_4 H_9OH$ — je 10 cm.³ NaOH = $^1/_{50}$ N.

0.0930	31	52.17	33.10	19.07	0.00772	0.000715
0.1010	60	60.00	35.94	24.06	0.00290	0.000230
0·1115	120	65.10	39.68	25.42	0.00161	0.000117
0.1249	180	67.98	44.45	23.53	0.00153	0.000111
0.1366	240	72.61	48.61	24.00	0.00128	0.000088
0.1493	300	77.66	53.14	24.52	0.00112	0.000073
0.1566	390	80.96	55.73	25.23	0.00088	0.000056
0.2075	480	101.00	73.84	27.16	0.00090	0.000049

IX. TAFEL.

Isobutyalkohol.

$T = 25^{0}$

$C_4 H_9 OH = {}^{50}/_{10} = 5$ cm.³ NaOH = $^1/_{50}$ N.

$$C_6 H_5 COCl = \frac{0.8800}{10} = 0.0880 \text{ gr.}$$

gr.	*t*	*n*	*a*	*n—a*	*k*	k_2
0.0880	15	50.26	31.32	18.94	0.01456	0.00139
„	30	44.96	„	13.64	0.01203	0.00138
„	60	39.65	„	8.33	0.00958	0.00147
„	90	36.77	„	5.45	0.00844	0.00169
„	120	35.28	„	3.96	0.00740	0.00186
„	150	34.20	„	2.88	0.00691	0.00202
„	180	33.78	„	2.46	0.00614	0.00208
„	240	33.58	„	2·26	0.00475	0.00171

X. TAFEL.

Isoamylalkohol (S. p. = 132°).

T = 0

$C_5 H_{11} OH$ je 10 cm.³ NaOH = $^1/_{20}$ N

0.0978	30	21.65	13.92	7.73	0.00818	0.00192
0.1111	60	23.75	15.81	7.94	0.00498	0.00104
0.1132	120	22.70	16.11	6.59	0.00324	0.00076
0.3096	210	60.05	44.07	16.00	0.00296	0.00019
0.0815	300	15.95	11.60	4.35	0.00142	0.00048
0.1650	420	29.50	23.49	6.01	0.00141	0.00029
0.1934	505	33.25	27.53	5.72	0.00135	0.00027

XI. TAFEL.

Isoamylalkohol.

T = 25°

$C_5 H_{11} OH = {}^{50}/_{10} = 5$ cm.³ NaOH = $^1/_{20}$ N.

$C_6 H_5 COCl = \frac{0.7685}{10} = 0.07685$ gr. (in den zwei letzten Beobachtungen = $^1/_{50}$ N)

0.07685	15	16.40	10.94	5.46	0.0201	0.00611
„	30	14.90	„	3.96	0.0147	0.00536
„	60	12.95	„	2.01	0·0123	0.00676
„	90	12.40	„	1.46	0.0097	0.00658
„	120	12.10	„	1.16	0.0081	0.00642
„	150	11.70	„	0.76	0.0077	0.00816
„	180	29.90	27.34	2.56	0.0057	0.00494
„	240	29.30	„	1.96	0.0048	0.00485